

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ГАЛОГЕНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СВЯЗИ С ИХ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

Ю. М. АННЕНКОВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

Брикенриджем показано, что в щелочно-галогидных кристаллах дефекты решетки вызывают диэлектрическое поглощение в области звуковых частот [1]. Ионно-релаксационные процессы в сильнейшей степени зависят от физико-химических свойств вещества, увеличивая диэлектрические потери тем сильнее, чем «рыхлее» кристаллическая структура. Воробьевым и Водопьяновым высказана мысль о связи угла диэлектрических потерь в щелочно-галогидных кристаллах с энергией решетки [2]. Данное предположение экспериментально подтвердилось в области высоких частот исследованиями Потаховой [3]. Однако, некоторые авторы [4] считают сомнительной наблюдаемую зависимость диэлектрических потерь от химического состава, аргументируя свои возражения влиянием гигроскопичности кристаллов, так как Потахова проводила измерения в атмосферных условиях. Отчасти поэтому мы вновь обратились к выяснению этого вопроса.

Монокристаллы  $KJ$ ,  $KBr$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$  были выращены методом Киропулоса из солей марки ЧДА. Образцы имели форму пластин с площадью  $7-10 \text{ см}^2$  и толщиной  $0,7-1,0 \text{ мм}$ . В качестве электродов использовалась платина, нанесенная на образцы методом катодного распыления. Измерения диэлектрических потерь производились в звуковом диапазоне частот ( $100-10000$ ) гц на неуравновешанном мосте [5] при температурах от комнатной до  $250^\circ\text{C}$ . В процессе измерений в ячейке поддерживался вакуум  $10^{-3}-10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$  Скорость нагревания образцов не превышала  $1^\circ\text{C}$  в минуту, что исключает заметный градиент теплового поля внутри кристалла. На рис. 1 приведены температурные изменения  $\text{tg}\delta$  для изучаемых соединений. Сравнение величины угла потерь в кристаллах исследуемого ряда показывает, что интервал температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  разделяется на две области, внутри которых наблюдается различная зависимость диэлектрических потерь от энергии решетки:

1. В низкотемпературном интервале ( $20-120$ ) $^\circ\text{C}$  для монокристаллов  $NaCl$  наблюдается максимум  $\text{tg}\delta$ . Увеличение частоты поля смещает положение пика в сторону больших температур, что свидетельствует о дебаевском характере релаксационного явления. Если графически вычесть дебаевское поглощение, то в рассматриваемом интервале



температур наблюдается уменьшение  $\text{tg}\delta$  с ростом энергии решетки исследуемых кристаллов.

2. При температурах выше  $120^\circ\text{C}$  для всех соединений  $\text{tg}\delta$  экспоненциально увеличивается с ростом температуры, а значения угла диэлектрических потерь больше в кристаллах с более сильной ионной связью.

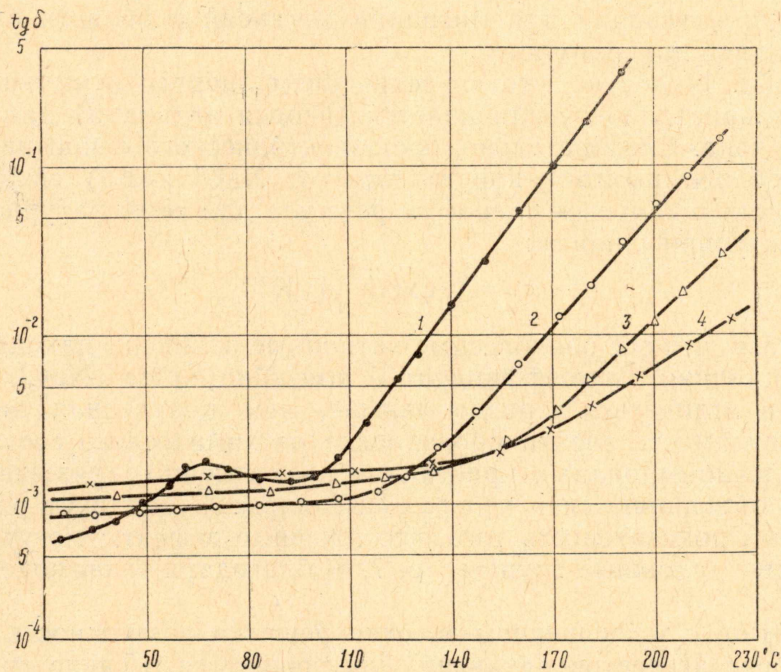


Рис. 1. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от температуры при частоте 1000 гц для: 1—NaCl, 2—KCl, 3—KBr, 4—KJ.

Для выяснения вклада миграции свободных вакантных узлов в величину потерь энергии проведено измерение температурных зависимостей электропроводности галогенидов щелочных металлов. По значениям электрического сопротивления образцов рассчитывали величину угла потерь, обусловленного электропроводностью. Сопоставив измеренные значения  $\text{tg}\delta$  и вычисленные из величины сопротивления постоянному току, мы пришли к выводу, что в области температур выше  $100$ — $120^\circ\text{C}$  диэлектрические потери обусловлены ионной проводимостью. Причем с ростом энергии решетки кристаллов электропроводность соединений увеличивается.

Ввиду того, что структурно-чувствительная проводимость щелочно-галогенидных кристаллов заметно изменяется при переходе от образца к образцу, был накоплен большой статистический материал по измерению сопротивления и  $\text{tg}\delta$ .

Наблюдаемая зависимость ионной электропроводности от энергии решетки кристаллов в интервале температур  $120$ — $250^\circ\text{C}$  не может быть объяснена разбросом экспериментальных точек, а имеет причинную связь с определенными процессами в кристаллах.

Из температурного хода электропроводности для всех исследуемых соединений рассчитана энергия активации перемещения носителей тока, результаты сведены в табл. 1.



Таблица 1

	NaCl	KCl	KBr	KJ
U	0,92	0,83	0,73	0,46

$U$  — энергия активации для миграции вакансий в области структурно-чувствительной проводимости.

Из табл. 1 следует, что с увеличением энергии решетки щелочно-галогидных кристаллов увеличивается энергия активации для миграции носителей тока. Следовательно, рост электрического сопротивления при переходе к более «рыхлым» кристаллам (от NaCl к KJ) связан только с предэкспоненциальным членом в формуле для температурной зависимости электропроводности:

$$\sigma = A \cdot \exp(-U/KT)$$

Если считать, что все равновесные катионные вакансии находятся в свободном состоянии, то коэффициент  $A$  для кристаллов NaCl, KCl, KBr, KJ должен отличаться гораздо меньше, чем полученная экспериментально зависимость электропроводности от химического состава.

В щелочно-галогидных кристаллах разноименно-заряженные вакансии легко объединяются в нейтральные пары. Существует ряд прямых и косвенных доказательств того, что точечные дефекты могут собираться и в более сложные группы [6, 7, 8] благодаря взаимодействию их зарядов.

Вероятно, с уменьшением энергии решетки возможность образования сложных агрегатов вакансий увеличивается. Такие группировки анионных и катионных вакансий электрически нейтральны и не вносят вклада в ионную проводимость. Следовательно, несмотря на большую дефектность кристаллов с меньшей энергией решетки, в связи с агрегацией вакансий в диполи, квадруполь и так далее, их электропроводность уменьшается и тем сильнее, чем «рыхлее» структура вещества.

Возможна и другая причина наблюдаемой экспериментально зависимости электропроводности от химического состава галогенидов щелочных металлов. Спектральный анализ исследуемых кристаллов свидетельствует о значительном «загрязнении» соединений ионами  $\text{Ca}^{++}$ . Неодинаковая изоморфность ионов  $\text{Ca}^{++}$  и щелочно-галогидных кристаллов различного химического состава изменяет концентрацию носителей тока в области структурно-чувствительной проводимости. Таким образом, чтобы выяснить причину обнаруженной зависимости проводимости кристаллов от энергии связи между ионами, необходимо изучаемые соединения нормализовать в отношении содержания ионов  $\text{Ca}^{++}$ , растворенных в решетке.

Кроме того, диэлектрическая релаксация в хлориде натрия может обуславливаться либо комплексами «двухвалентная металлическая примесь — катионная вакансия», либо ассоциированными разноименно-заряженными вакансиями. Введение контролируемых добавок двухвалентных ионов в кристаллы NaCl позволит однозначно определить структуру релаксирующих дефектов.

С этой целью мы изучали диэлектрические потери в кристаллах NaCl, KCl, KBr, содержащих различные концентрации  $\text{Ca}^{++}$ .

В температурных зависимостях  $\text{tg}\delta$  для систем KCl— $\text{Ca}^{++}$ , KBr— $\text{Ca}^{++}$  возникает по одному релаксационному максимуму. Концентрационные зависимости амплитуды максимумов выражаются функцией, близкой к параболической.



Величина температурного пика  $\text{tg}\delta$ , наблюдаемого для «чистого» хлорида натрия при введении  $\text{Ca}^{++}$  увеличивается. Энергия активации релаксационного процесса остается равной 0,68 эв. (рис. 3). Результаты проведенных исследований склоняют считать ответственными за релаксацию в «чистом» NaCl нейтральные комплексы « $\text{Ca}^{++}$ —катионная ва-

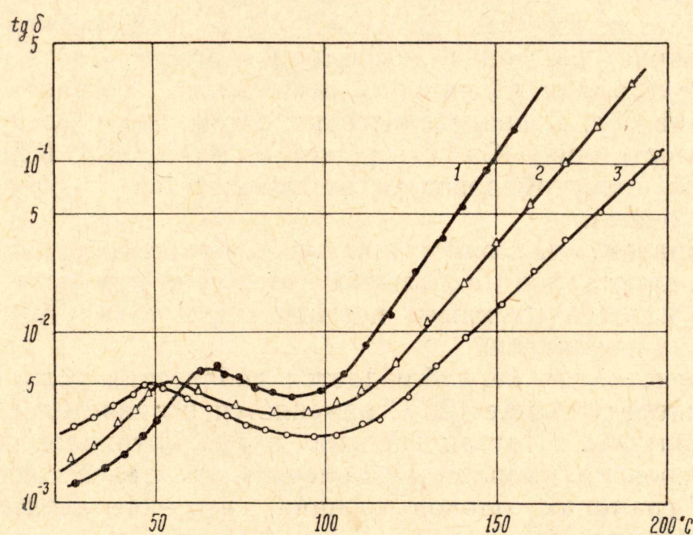


Рис. 2. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от температуры при частоте 1000 гц для: 1 —  $\text{NaCl} + 1,5 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$ , 2 —  $\text{KCl} + 2,1 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$ , 3 —  $\text{KBr} + 2,6 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$

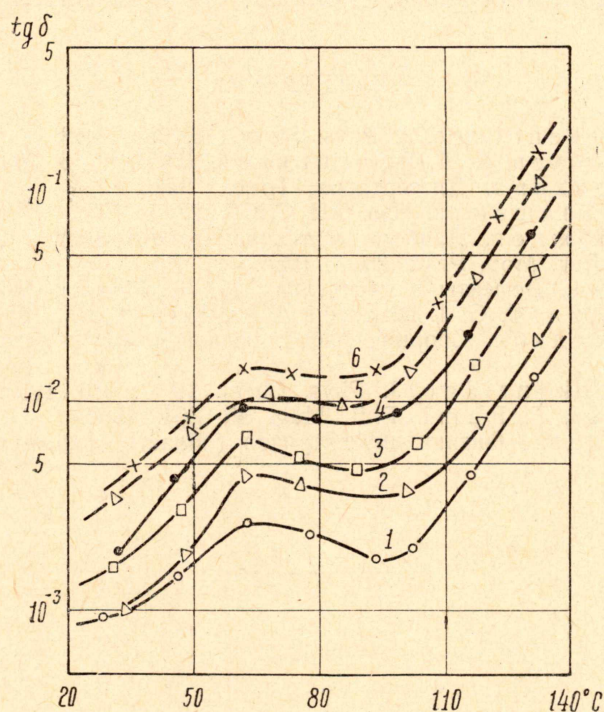


Рис. 3. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от температуры при частоте 1000 гц для: 1—NaCl, 2—NaCl+ $10^{-2}\text{M}\%$   $\text{Ca}^{++}$ , 3—NaCl+ $2,1 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$   $\text{Ca}^{++}$ , 4—NaCl+ $3 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$   $\text{Ca}^{++}$ , 5—NaCl+ $5 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$   $\text{Ca}^{++}$ , 6 — NaCl+ $6,3 \cdot 10^{-2}\text{M}\%$   $\text{Ca}^{++}$ .



кансия», а не ассоциированные дефекты Шоттки, как мы считали ранее [9].

Мы сопоставили значения угла диэлектрических потерь в кристаллах NaCl, KCl, KBr, содержащих одинаковое число ионов  $\text{Ca}^{++}$ , занявших регулярные узлы кристаллической решетки. Концентрация последних определялась по амплитуде релаксационных максимумов с помощью теории Клаузиуса-Мосотти-Дебая [10] в предположении незначительного различия в степени ассоциации ионов  $\text{Ca}^{++}$  и катионных вакансий в кристаллах различного химического состава [11]. Данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что и при учете различной растворимости ионов  $\text{Ca}^{++}$  в решетках NaCl, KCl, KBr структурно-чувствительная электропроводность уменьшается с ослаблением сил связи между ионами.

Таким образом, мы можем заключить, что при переходе от щелочно-галогидных кристаллов с большей степенью ионности химической связи (NaCl) к более «рыхлым» ионным структурам (KJ) усиливается процесс агрегации вакансий.

Если в кристаллах не наблюдается дебаевская релаксация, то  $\text{tg}\delta$  в области температур ниже  $120^\circ\text{C}$  изменяется незначительно от частоты поля и температуры. Потери энергии в рассматриваемом интервале температур, вероятно, вызваны накоплением носителей тока (катионных вакансий) на границах блоков мозаики, что эквивалентно тепловой ионной поляризации [12].

Ввиду того, что этот процесс описывается очень большим набором времен релаксации, ярко выраженных максимумов не наблюдается, а имеется «плато». Диэлектрические потери, определяемые подобными поляризационными эффектами, должны уменьшаться с увеличением энергии взаимодействия между ионами, что действительно наблюдается на опыте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Breckenridge. J. Phys. Chem. 16, 959, 1948.
2. А. А. Воробьев, К. А. Водопьянов. ДАН, 94, 3, 1954.
3. Г. И. Потахова. Диссертация, Томск, 1956.
4. Б. Н. Мацонашвили. Изв. АН СССР, 22, 8, 1958.
5. Б. И. Ворожцов. Приборы и техника эксперимента. 1, 1959.
6. F. Seitz. Rev. Mod. Phys. 26, 7, 1954.
7. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. И. Л., Москва, 1962.
8. G. H. Vineyard, G. I. Dienes, Phys. Rev. 93, 265, 1954.
9. Ю. М. Анненков. Сборник работ, посвященный памяти В. Д. Кузнецова, Томск, 1965.
10. R. G. Breckenridge. J. Phys. Chem. 18, 7, 913, 1950.
11. F. Bassani, F. Fumi. Phil. Mag. 45, 361, 1954.
12. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков (область слабых полей). ГТТИ, 1949.